

Development of redox-active metal-organic framework oriented toward cathode material of lithium ion battery

著者	？ 彬
号	77
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第3083号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00121793

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	吴 彬	提出年	平成 29 年
学位論文の 題 目	Development of redox-active metal-organic framework oriented toward cathode material of lithium ion battery (リチウムイオン電池の正極材料を指向した酸化還元活性な金属-有機構造体の開発)		

論文目次

Chapter 1	Introduction
Chapter 2	Solid State Electrochemical Behavior of UIO-66(OH) ₂ and Applications in Proton Ion Battery
Chapter 3	Zero Strain Cathode Based on Rigid Titanium-based Metal-Organic Framework with High Ionic Conductivity
Chapter 4	All Solid State Batteries using High Ionic Conductor Li ⁺ @MIL as Solid Electrolyte
Chapter 5	DHBQ (Dihydroxybenzoquinone) Based Metal Organic Frameworks for High Power Lithium Ion Battery
Chapter 6	Strategy towards selective gas sorption in Metal-Organic Frameworks
Chapter 7	Conclusion

Development of redox-active metal-organic framework oriented toward cathode material of lithium ion battery (リチウムイオン電池の正極材料を指向した酸化還元活性な金属-有機構造体の開発)

WU, Bin (Supervisor: YAMASHITA, Masahiro)

Introduction

Battery is a device consisting of one or more electrochemical cells with external connections provided to power electrical devices. A variety kinds of battery have been commercialized, LIB (lithium ion battery) with unparalleled high energy density observed extensive application.[1] At present, the main cathode materials are metal oxide, such as layered LiCoO_2 . In this materials, intercalation of Li-ion into host lattice causes structural change, leading to incomplete de-/lithiation.[2] Zero strain electrode such as LTO (lithium titanium oxide) have been proved to be most promising to improve current situation due to a change of lattice parameter during lithium intercalation is virtually zero (usually within 1%).[3] Therefore, the steady structure could afford high energy efficiency and ionic conductivity. Recently, metal-organic frameworks (MOFs) have been attracting extensive attention as multifunctional materials due to the nature of designability.[4] Given the high thermal, chemical and structural stability as well as permanent porosity (high surface area) of MOFs, a higher ionic conductivity with negligible structural change may acquired in solid state. These features made MOFs to be competitive as battery electrode materials.

(1) Zero Strain Cathode Based on Rigid Titanium-Metal Organic Framework with High Ionic Conductivity

Herein, we chose a reported MOFs: MIL-167, with formula: $[(\text{Et}_2\text{MeNH}^+)_2\text{Ti}(\text{DHTPA})_1.5](1)$. [5] Manually grinding **1** with excess of LiCl by using mortar and pestle, produced **2** $[\text{Li}_2\text{Ti}(\text{DHTPA})_1.5]$. (Fig. 1)

Solid state ^7Li NMR and ^{13}C NMR as well as elemental analysis confirmed 100% of cation exchange from Et_2MeNH^+ to Li^+ , PXRD patterns confirmed **2** possess iso-structure with **1** except unit cell shrunk 1.5%.

CR 2032 type coin cell was used for all electrochemical performance. **2'** (desolvated **2**) was used as core cathode materials. After the optimization of the measurement conditions, the potential window was chosen as 2.8-1.2V.

In the discharge profile (Fig. 1), a flat plateau at potential $E = 1.75 \text{ V}$ have been clearly observed, which is not common for MOFs-based electrode batteries. This prior property could

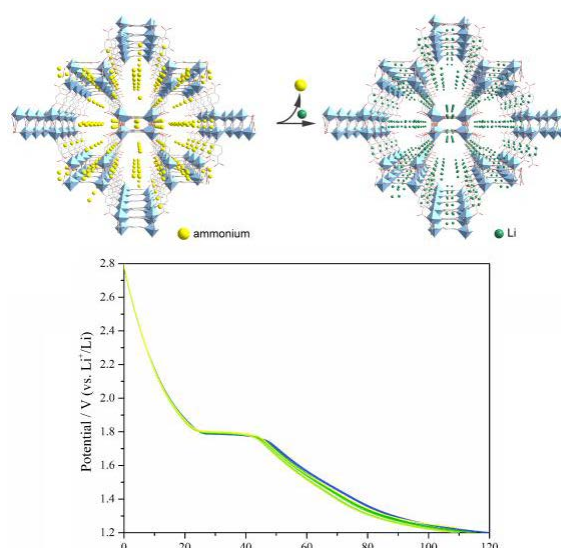


Fig.1 Schematic illustration of cation exchange (upper) and discharge plot (bottom).

attribute to **2'** exhibits zero strain property and high ionic conductivity during charge/discharge processes. Moreover, a mixed-valence (Ti^{IV}/Ti^{III}) state encountered via the reduction, (**Fig. 2**) leading to an increasing in electron conductivity. As a result, a discharge capacity of 100 mAh/g achieved after 100 cycles at 0.5C discharging rate.

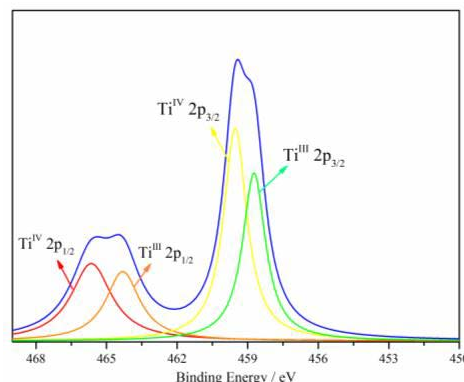


Fig.2 XPS of cathode at potential of 1.8V.

(2) All Solid State Batteries using High Ionic Conductor Li⁺@MIL as Solid Electrolyte

Electrolyte is necessary for all electrochemical cell, currently, all the batteries have been fabricated by liquid electrolyte due to the high ionic conductivity, solid electrolyte are promising to replace liquid electrolyte for the next generation of battery thereby improve safety issue. In chapter 3, we emphasized **2** possess high ionic conductivity, to further increase ionic conductivity, we decide to introduce ionic liquid solution into **2**, product symbolized as **3** (**Fig. 3**), according to the method reported by H. Kitagawa et al.[6]

PXRD suggest **3** showing similar structure of **1**, emphasizing a strong interaction of ionic liquid and frameworks. After doping, ionic conductivity increased from 0.2 mS/cm to 1.1 mS/cm.

A solid state battery was fabricated with **3** as solid electrolyte. Charge-discharge plot have shown in Fig. 4, discharge capacity of 147 mAh/g achieved after 20 cycles. This is also the first example of MOFs based all solid state battery. Coulombic efficiency observed 95% over 20 cycles

Reference

- [1] H. S. Zhou et al., *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 4077;
- [2] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4271;
- [3] B. M. Bartlett et al., *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 753;
- [4] O. M. Yaghi et al., *Science*, **2012**, 336, 1018;
- [5] T. Devic et al., *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 7192;
- [6] H. Kitagawa et al., *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 4306

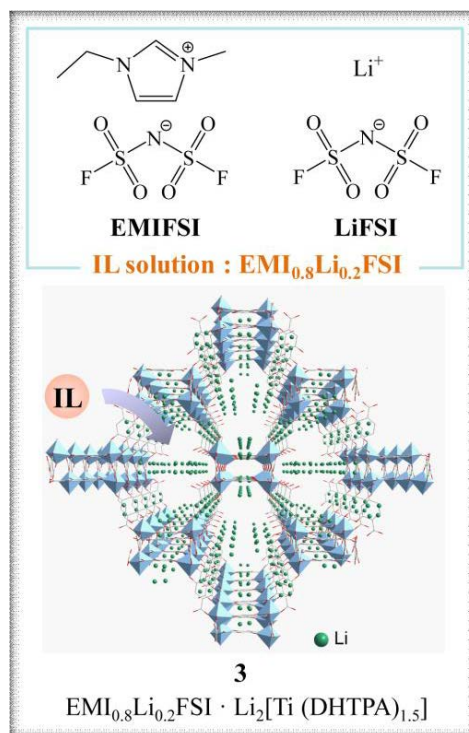


Fig.3 Illustration of ionic doping.

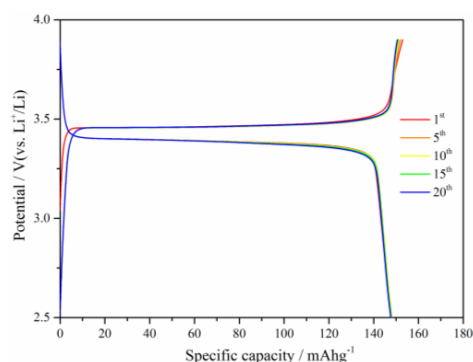


Fig.4 Charge-discharge plot of all solid battery

論文審查等報告書

博士の 専攻分野	博士（理学）	ふりがな 氏 名	WU, BIN 吳 彬
論文審査の 結果の要旨 及びその 担当者氏名	<p>別紙のとおり</p> <p>論文審査担当者氏名（主査）教授 山下 正廣 教授 西澤 精一 教授 飛田 博実 准教授 高石 慎也</p>		
最終試験の 結果の要旨 及びその 担当者氏名	<p>本学大学院理学研究科の選定した 下記担当者が行った試験に合格した。</p> <p>試験担当者氏名（主査）教授 山下 正廣 教授 西澤 精一 教授 飛田 博実 准教授 高石 慎也 教授 河野 裕彦 准教授 坂場 裕之</p>		
博士論文審 査機関の名 称及び組織	<p>名称 審査会 組織 委員 4 名</p>		
修了の要件	本研究科規定の定める修了要件を満たしている。		
判定の方法	理学研究科委員会の議決による。		

備考 この報告書は、本人に記入させないこと。

別 紙

論文審査の結果の要旨

本論文は、金属-有機構造体（Metal-Organic Frameworks(MOFs)）のリチウムイオンバッテリーの正極材料および固体電解質としての可能性を示したものである。

第一章では、リチウムイオンバッテリーの歴史、原理、利点、問題点などを網羅的に示し、そのなかで、正極材料および固体電解質において MOFs が有用である点を提案し、また、現状での MOFs を用いたリチウムイオンバッテリーに関する関連研究について述べている。

第二章では、UiO-66 と呼ばれるジルコニウムからなる MOF の固体電気化学特性およびリチウムイオン電池の充放電特性を測定し、本錯体がりチウムイオンバッテリーの正極材料として有望であることを示した。

第三章では、MIL-167 と呼ばれる MOF についてカチオン交換を利用することでリチウムイオンの導入を行い、この MOF(Li@MIL)がりチウムイオンバッテリーの正極材料として有用であることを示した。

第四章では、Li@MIL をリチウムイオンバッテリーの固体電解質として用いている。Li@MIL は室温で 0.2 mS/cm という高いリチウムイオン伝導度を示し、さらに $\text{Li}_{0.2}\text{ESI}_{0.8}\text{FSI}$ というイオン液体を導入することで、1.1 mS/cm までリチウムイオン伝導度が向上することを明らかにした。この値は現在報告されている MOF が示すリチウムイオン伝導度の最高値である。実際に本 MOF を固体電解質として全固体電池を動作することにも成功している。

第五章では、ジヒドロキシベンゾキノン配位子とした MOF の電気化学特性をしらべ、本錯体がりチウムイオンバッテリーの正極材料として有望であることを示した。

第六章では、MOF のアパーチャーを精密制御することでサイズ選択的ガス吸着に成功した。

第七章では、イオンデバイスにおける MOF の可能性や今後解決すべき点などについて研究全体の総括を行った。

以上の内容は、論文提出者が自立して研究活動を行うために必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、吳彬提出の博士論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。